

METHOD OF PRODUCING THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2002206054

Publication date: 2002-07-26

Inventor: SANADA TAKASHI; SHIMANO KOKICHI

Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO

Classification:

- international: **C08J3/20; C08K3/04; C08K7/00; C08L53/00; C08L71/12; C08L77/00; C08J3/20; C08K3/00; C08K7/00; C08L53/00; C08L71/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08L77/00; C08J3/20; C08K3/04; C08K7/00; C08L53/00; C08L71/12**

- European:

Application number: JP20010002359 20010110

Priority number(s): JP20010002359 20010110

[View INPADOC patent family](#)

[View list of citing documents](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP2002206054**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for production by which a thermoplastic resin composition containing polyphenylene ether and a polyamide and having excellent balance of dimensional stability, flowability and impact strength, can be obtained, and the thermoplastic resin composition.

SOLUTION: This process for obtaining the thermoplastic resin composition composed of (A) the polyphenylene ether, (B) the polyamide, (C) an agent for making compatible, (D) a carbon black and a microfibrous carbon, (E) a platelike and/or fibrous inorganic filler and (F) an impact resistance improver simultaneously having a polymer block of an alkenyl aromatic compound and a polymer block composed of a saturated olefin and/or an α -olefin and a nonconjugated diene, comprises the first step of melting and kneading $\geq 50\%$ of (A), (C), (F) and (E) and the second step of adding (D) and (B) or adding (B) to the melt and kneaded material prepared in the first step and then melting and kneading, and the thermoplastic resin composition is obtained by the process.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-206054

(P2002-206054A)

(43)公開日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコード [*] (参考)
C 08 L 7/00		C 08 L 77/00	4 F 0 7 0
C 08 J 3/20	CEZ	C 08 J 3/20	CEZA 4 J 0 0 2
C 08 K 3/04		C 08 K 3/04	
7/00		7/00	
C 08 L 53/00		C 08 L 53/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-2359(P2001-2359)

(22)出願日 平成13年1月10日 (2001.1.10)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 真田 隆

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 嵐野 光吉

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物の製造方法及び熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 ポリフェニレンエーテルとポリアミドを含有し、寸法安定性と流動性、衝撃強度のバランスの優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる製造方法並びに該熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) : ポリフェニレンエーテル、
(B) : ポリアミド、(C) : 相容化剤 (D) : カーボンブラックおよび微細纖維状カーボン (E) : 板状および/または纖維状の無機フィラー (F) : アルケニル芳香族化合物の重合体ブロックと飽和オレフィン及び/または α -オレフィンと非共役ジエンからなる重合体ブロックを併せ持つ耐衝撃改良材、第一工程 : (A)、(C)、(F)及び(E)の50%以上を溶融混練する工程、第二工程 : 第一工程で得た溶融混練物に、(D)及び(B)を添加して溶融混練する工程、又は(B)を添加して溶融混練する工程より熱可塑性樹脂組成物を得る工程及び組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分(A)～(F)をからなり、(A)／(B)の重量比が5／95～70／30であり、成分(C)の量は(A)及び(B)を相容化するのに有効な量であり、成分(D)の量は(A)及び(B)の合計量100重量部あたり0.8～10重量部であり、成分(E)の量は(A)及び(B)の合計量100重量部あたり3～40重量部であり、成分(F)の量は(A)及び(B)の合計量100重量部あたり5～40重量部である熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、下記の第一工程及び第二工程(下記の「ケース1」の場合)又は第一工程～第三工程(下記の「ケース2」若しくは「ケース3」の場合)を含む熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

(A)：ポリフェニレンエーテル
 (B)：ポリアミド
 (C)：相容化剤
 (D)：カーボンブラックおよび微細纖維状カーボン
 (E)：平均粒子径1.2μm以上、5μm以下の板状および/または平均纖維長2μm以上の纖維状の無機フィラー
 (F)：アルケニル芳香族化合物の重合体ブロックと飽和オレフィン及び/またはα-オレフィンと非共役ジエン化合物からなる重合体ブロックを併せ持つ耐衝撃改良材

第一工程：(A)、(C)、(F)及び(E)の50%以上を溶融混練することにより溶融混練物を得る工程

第二工程：第一工程で得た溶融混練物に、

【ケース1】：(D)及び(B)の全量を添加して溶融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を得る工程、又は

【ケース2】：(D)及び(B)を添加して溶融混練することにより溶融混練物を得る工程、又は

【ケース3】：(B)を添加して溶融混練することにより溶融混練物を得る工程

第三工程：第二工程が【ケース2】又は【ケース3】の場合に用いられる工程であって、第二工程で得た溶融混練物に(B)及び(D)の残部を添加して溶融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を得る工程

【請求項2】 (C)が下記の(C1)～(C3)から選ばれる少なくとも一種である請求項1記載の製造方法。

(C1)：エチレン性不飽和結合及びアセチレン性不飽和結合のいずれも持たないエポキシ化合物

(C2)：同一分子内に、①少なくとも一種の不飽和基、すなわち炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合と②少なくとも一種の極性基を併せ持つ化合物

(C3)：同一分子内に④(O R)(ここでRは水素又はアルキル、アリール、アシル又はカルボニルジオキシ基である。)及び⑤カルボン酸、酸ハライド、酸無水

物、酸ハライド無水物、酸エステル、酸アミド、イミド、イミド、アミノ及びこれらの塩から選ばれた少なくとも二つの同一又は相異なる官能基を併せ持つ化合物

【請求項3】 (C)が、無水マレイン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、クエン酸及びリンゴ酸から選ばれる少なくとも一種である請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 第二工程が【ケース3】である請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のうちの一の請求項に記載の製造方法により得られる熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物の製造方法及び熱可塑性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、本発明は、ポリフェニレンエーテルとポリアミドを含有する熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、熱可塑性樹脂組成物の導電性と流動性、衝撃強度のバランスの優れた熱可塑性樹脂組成物の製造方法並びに該製造方法により得られる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンエーテル樹脂は機械的性質、耐熱性、寸法安定性などの諸特性に優れた熱可塑性樹脂であるが、一方では成形加工時の流動性が悪いといった欠点を持つ。

【0003】一方、ポリアミド樹脂は、流動性は優れているが、耐熱性や吸水による寸法変化等の欠点があるこれらのポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂の欠点を互いにおぎなうため、この二つを混ぜ合わせたポリマー・アロイが開発されてきた。本来この二つは単純に混ぜ合わせただけでは十分な機械的強度が得られないため、特許第1344351号公報のように相容化剤を入れる試みがなされている。

【0004】また、ポリフェニレンエーテルとポリアミドを上記のような相容化剤を加えてアロイ化しただけでは、衝撃強度は低く、一般に衝撃強度改良材を添加して、衝撃強度を向上する試みがなされている。また、例えばポリフェニレンエーテルとポリアミドからなる樹脂組成物を金属部品と組み合わせて用いる場合には、線膨張係数が大きすぎて不具合を生じる。またポリフェニレンエーテルとポリアミドからなる樹脂組成物を軽量化のために大型で薄肉の成形品に用いようとすると、剛性や強度が不足している。これらの点を改良するために、無機フィラーによって補強する試みがなされてきた。しかしながら、折角、前述のように耐衝撃改良材を添加して衝撃強度を大幅に改良しても、補強や線膨張係数を低減するために無機フィラーを添加すると大幅に衝撃強度が低下して、衝撃強度と剛性が優れかつ、線膨張係数が小

さい樹脂組成物が得られるには至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、ポリフェニレンエーテルとポリアミドを含有する熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、導電性を有し、低線膨張係数が低く、流動性、衝撃強度のバランスの優れた熱可塑性樹脂組成物の製造方法並びに該製造方法により得られる熱可塑性樹脂組成物を提供する点に存する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み銳意検討した結果、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂をアロイ化する際に、無機フィラー、耐衝撃改良材および導電性付与材（カーボンブラックや微細な繊維状のカーボン）を特定の手順で添加することにより、優れた導電性と流動性、衝撃強度のバランスの優れた熱可塑性樹脂組成物が得られることをみいだし本発明を完成するに至った。すなわち、本発明のうち第一の発明は、下記の成分（A）～（F）をからなり、

（A）／（B）の重量比が5／95～70／30であり、成分（C）の量は（A）及び（B）を相容化するのに有効な量であり、成分（D）の量は（A）及び（B）の合計量100重量部あたり0.8～10重量部であり、成分（E）の量は（A）及び（B）の合計量100重量部あたり3～40重量部であり、成分（F）の量は（A）及び（B）の合計量100重量部あたり5～40重量部である熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、下記の第一工程及び第二工程（下記の【ケース1】の場合）又は第一工程～第三工程（下記の【ケース2】若しくは【ケース3】の場合）を含む熱可塑性樹脂組成物の製造方法に係るものである。

（A）：ポリフェニレンエーテル

（B）：ポリアミド

（C）：相容化剤

（D）：カーボンブラックおよび微細繊維状カーボン

（E）：平均粒子径1.2μm以上の板状および／または平均繊維長2μm以上の繊維状の無機フィラー

（F）：アルケニル芳香族化合物の重合体ブロックと飽和オレフィン及び／またはα-オレフィンと非共役ジエン化合物からなる重合体ブロックを併せ持つ耐衝撃改良材

第一工程：（A）、（C）、（F）及び（E）の50%以上を溶融混練することにより溶融混練物を得る工程

第二工程：第一工程で得た溶融混練物に、

【ケース1】：（D）及び（B）の全量を添加して溶融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を得る工程、又は

【ケース2】：（D）及び（B）を添加して溶融混練することにより溶融混練物を得る工程、又は

【ケース3】：（B）を添加して溶融混練することによ

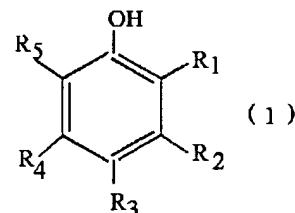
り溶融混練物を得る工程

第三工程：第二工程が【ケース2】又は【ケース3】の場合に用いられる工程であって、第二工程で得た溶融混練物に（B）及び（D）の残部を添加して溶融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を得る工程

また、本発明のうち第二の発明は、上記の製造方法により得られる熱可塑性樹脂組成物に係るものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する成分の（A）は、ポリフェニレンエーテルである。ポリフェニレンエーテルは、下記の一般式（1）で示されるフェノール化合物の一種又は二種以上を酸化カップリング触媒を用い、酸素又は酸素含有ガスで酸化重合せしめて得られる重合体である。



（式中、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は水素、ハロゲン原子、炭化水素基もしくは置換炭化水素基から選ばれたものであり、そのうち、必ず1個は水素原子である。）

【0008】上記一般式に於けるR₁、R₂、R₃、R₄及びR₅の具体例としては、水素、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素、メチル、エチル、n-又はi-プロピル、p-ブチル、s-エチル-又はt-ブチル、クロロエチル、ヒドロキシエチル、フェニルエチル、ベンジル、ヒドロキシメチル、カルボキシエチル、メトキシカルボニルエチル、シアノエチル、フェニル、クロロフェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、アリルなどがあげられる。

【0009】上記一般式の具体例としては、フェノール、o-、m-、又はp-クレゾール、2,6-、2,5-、2,4-又は3,5-ジメチルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2,6-ジフェニルフェノール、2,6-ジエチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2,3,5-、2,3,6-又は2,4,6-トリメチルフェノール、3-メチル-6-t-ブチルフェノール、チモール、2-メチル-6-アリルフェノールなどがあげられる。

【0010】上記一般式のフェノール化合物は、上記一般式以外のフェノール化合物、たとえば、ビスフェノール-A、テトラブロモビスフェノール-A、レゾルシン、ハイドロキノン、ノボラック樹脂のような多価ヒドロキシ芳香族化合物と共に重合することもできる。

【0011】ポリフェニレンエーテルとして好ましいものとしては、2,6-ジメチルフェノール又は2,6-ジフェニルフェノールの単独重合体、及び大量部の2,6-ジメチルフェノールと少量部の3-メチル-6-t

ーブチルフェノール又は2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合体があげられる。

【0012】フェノール化合物を酸化重合せしめる際に用いられる酸化カップリング触媒は、特に限定されるものではなく、重合能を有する如何なる触媒でも使用しえる。

【0013】本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する成分の(B)は、ポリアミドである。本発明に用いられるポリアミドとは、ラクタムあるいはアミノカルボン酸の重合及び等モル量の炭素原子4~12個を含む飽和脂肪族ジカルボン酸と炭素原子2~12個を含む脂肪族ジアミンとの結合により製造することができるホモポリアミド及びコポリアミド等から選ばれた1種又は2種以上のポリアミド樹脂である。重合の際に所望に応じてジアミンを過剰に用いてポリアミド中のカルボキシル末端基よりアミン末端基を過剰に与えることができる。逆に、過剰の二塩基性酸を用いてポリアミドのカルボキシル基末端基がアミン末端基より過剰になるよう調整することもできる。同様に、これらのポリアミドを該酸及びアミンの酸生成及びアミン生成誘導体、たとえばエステル、酸塩化物、アミン塩などからも良好に製造することができる。このポリアミドを製造するために用いる代表的な脂肪族ジカルボン酸にはアジピン酸、ピメリシン酸、アゼライン酸、スペリン酸、セバシン酸及びドデカンジオン酸が含まれ、一方代表的な脂肪族ジアミンにはヘキサメチレンジアミン及びオクタメチレンジアミンが含まれる。加えて、これらのポリアミドはラクタムの自己縮合により製造することができる。

【0014】脂肪族ポリアミドの例には、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンアゼラミド(ナイロン69)、ポリヘキサメチレンセバサミド(ナイロン610)、及びポリヘキサメチレンデカノアミド(ナイロン612)、ポリービス(p-アミノシクロヘキシル)メタンドデカノアミド、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ナイロン6、ナイロン10、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6/6共重合体等が、またこれらのナイロンを2種以上任意の割合で使用してもよい。

【0015】これらのポリアミドにあって好ましくはナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などが用いられる。より好ましくは、ナイロン6、ナイロン66あるいはナイロン6とナイロン66との任意の比率の混合物が用いられる。またこれらポリアミドの末端官能基はアミン末端の多いもの、カルボキシ末端の多いもの、両者がバランスしたもの、あるいはこれらの任意の比率の混合物が好適に用いられる。

【0016】更に芳香族ポリアミドも含む。たとえばポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン61)の如き芳香族成分を含有するコポリアミドである。かかる

芳香族成分を含有する熱可塑性コポリアミドは芳香族アミノ酸及び/又は芳香族ジカルボン酸たとえば、パラアミノメチル安息香酸、パラアミノエチル安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸などを主要構成成分とする溶融重合が可能なポリアミドを意味する。

【0017】ポリアミドの他の構成成分となるジアミンはヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-/2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-メチル、4-アミノシクロヘキシル)メタン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンなどを使用することができる。またジアミンの代わりにイソシアネート類を用いることができる。たとえば4, 4'ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどである。

【0018】必要に応じて用いられる共重合成分は特に限定なく、ラクタムもしくは炭素原子4~12個のω-アミノ酸の単位、又は炭素原子4~12個の脂肪族ジカルボン酸、及び炭素原子2~12個の脂肪族ジアミンから誘導される化合物、たとえば、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタム、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのラクタム、又はアミノ酸、前記した各種ジアミンとアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのモル塩などが利用できる。

【0019】またこれらのポリアミドは結晶性であっても非晶性であってもよい。更にこれらのポリアミドを任意の割合で混合してもよい。

【0020】本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する成分の(C)は、相容化剤である。相容化剤の好ましい具体例としては、下記の(C1)~(C3)をあげることができる。これこれらは、その一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

(C1) : エチレン性不飽和結合及びアセチレン性不飽和結合のいずれも持たないエポキシ化合物

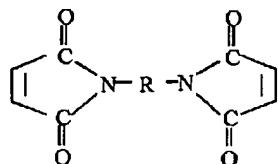
(C2) : 同一分子内に、少なくとも一種の不飽和基、すなわち炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合と少なくとも一種の極性基を併せ持つ化合物

(C3) : 同一分子内に(OR)(ここでRは水素又はアルキル、アリール、アシル又はカルボニルジオキシ基である。)及びカルボン酸、酸ハライド、酸無水物、酸ハライド無水物、酸エステル、酸アミド、イミド、イミド、アミノ及びこれらの塩から選ばれた少なくとも二つの同一又は相異なる官能基を併せ持つ化合物

【0021】本発明に用いられる(C1)グループの相容化剤はポリヒドリックフェノール(たとえばビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、レゾルシンなど)とエピクロルヒドリンの縮合体、及びコール、ブ

ロビレングリコール、ポリエチレングリコールなど)とエピクドリヒドリンの縮合体があげられる。

【0022】本発明に用いられる(C2)グループの相容化剤は、不飽和基すなわち炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合と、極性基すなわちポリアミド樹脂中に含まれるアミド結合、連鎖末端に存在するカルボキシル基、アミノ基と親和性や、化学反応性を示す官能基を同一分子内に併せ持つ化合物である。かかる官能基としては、カルボン酸基、カルボン酸より誘導される基すなわちカルボキシル基の水素原子あるいは水酸基が置換した各種の塩やエステル、酸アミド、酸無水物、イミド、

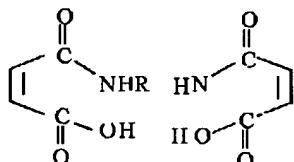


(2)

(ただしRは脂肪族、芳香族基を示す。)などで示される構造を有するもの、無水メチルナジック酸、無水ジクロロマレイン酸、マレイン酸アミド、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、大豆油、キリ油、ヒマシ油、アマニ油、麻実油、綿実油、ゴマ油、菜種油、落花生油、椿油、オリーブ油、ヤシ油、イワシ油などの天然油脂類、エポキシ化天然油脂類、アクリル酸、ブテン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、ベンテン酸、アンゲリカ酸、チグリン酸、2-ペントン酸、3-ペントン酸、 α -エチルアクリル酸、 β -メチルクロトン酸、4-ペントン酸、2-ヘキセン、2-メチル-2-ペントン酸、3-メチル-2-ペントン酸、 α -エチルクロトン酸、2,2-ジメチル-3-ブテン酸、2-ヘプテン酸、2-オクテン酸、4-デセン酸、9-ウンデセン酸、10-ウンデセン酸、4-ドデセン酸、5-ドデセン酸、4-テトラデセン酸、9-テトラデセン酸、9-ヘキサデセン酸、2-オクタデセン酸、9-オクタデセン酸、アイコセン酸、ドコセン酸、エルカ酸、テトラコセン酸、ミコリペン酸、2,4-ヘキサジエン酸、ジアリル酢酸、グラニウム酸、2,4-デカジエン酸、2,4-ドデカジエン酸、9,12-ヘキサデカジエン酸、9,12-オクタデカジエン酸、ヘキサデカトリエン酸、アイコサジエン酸、アイコサトリエン酸、アイコサテトラエン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸、オレイン酸、アイコサペンタエン酸、エルシン酸、ドコサジエン酸、ドコサトリエン酸、ドコサテトラエン酸、ドコサペンタエン酸、テトラコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘキサコジエン酸、オクタコセン酸、トラアコント酸などの不飽和カルボン酸、あるいはこれらの不飽和カルボン酸のエステル、酸アミド、無水物、あるいはアリルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、アリカルビノール、メチルプロピベニ

酸アジド、酸ハロゲン化物、あるいはオキサゾリン、ニトリルなどの官能基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、又は、イソシアニ酸エステル基などがあげられ、不飽和基と極性基を併せ持つ化合物すなわち、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸誘導体、不飽和エポキシ化合物、不飽和アルコール、不飽和アミン、不飽和イソシアニ酸エステルが用いられる。

【0023】具体的には、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、無水マレイン酸とジアミンの反応物たとえば、下記化学式(2)、(3)で表される。



(3)

ルカルビノール、4-ペントン-1-オール、10-ウンデセン-1-オール、プロパルギルアルコール、1,4-ペントジエン-3-オール、1,4-ヘキサジエン-3-オール、3,5-ヘキサジエン-2-オール、2,4-ヘキサジエン-1-オール、一般式 $C_nH_{2n-5}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$ 、 $C_nH_{2n-9}OH$ (ただし、nは正の整数)で示されるアルコール、3-ブテン-1,2-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキセン-2,5-ジオール、1,5-ヘキサジエン-3,4-ジオール、2,6-オクタジエン-4,5-ジオールなどの不飽和アルコール、あるいはこのような不飽和アルコールのOH基が、-NH₂基に置き換わった不飽和アミン、あるいはグリシル(メタ)アクリレート、アリルグリシルエーテルなどがあげられる。

【0024】また、ブタジエン、イソブレンなどの低重合(たとえば平均分子量が500から10000ぐらいのもの)あるいは高分子量体(たとえば平均分子量が10000以上のもの)に無水マレイン酸、フェノール類を付加したもの、あるいはアミノ基、カルボン酸基、水酸基、エポキシ基などを導入したもの、イソシアニ酸アリルなどがあげられる。

【0025】本発明における同一分子内に不飽和基と極性基を併せ持つ化合物の定義には、不飽和基を2個以上、極性基を2個以上(同種又は異種)含んだ化合物も含まれる個とは、いうまでもなく、また、2種以上の特定化合物を使うことも可能である。

【0026】これらの中で、好ましくは無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、グリシル(メタ)アクリレートが、より好ましくは無水マレイン酸、フマル酸が用いられる。

【0027】本発明に用いられる(C3)グループの相

容化剤はアリファティックポリカルボン酸、酸エステル又は酸アミドであり、一般式 $(R_7O)mR_6(COO R_8)_n(CONR_9R_{10})_1$ (ここで、 R_6 は線状又は分岐状飽和アリファティック炭化水素であって2~20個、好ましくは2~10個の炭素原子を有するものであり、 R_7 は水素、アルキル基、アリール基、アシル基、又はカルボニルジオキシ基で特に好ましくは水素であり、 R_8 は水素、アルキル基、又はアリール基で炭素数1~20、好ましくは1~10であり、 R_9 及び R_{10} は水素、アルキル基、又はアリール基で炭素数1~10、好ましくは1~6、更に好ましくは1~4であり、 $m=1$ であり、 $n+1$ は2以上の整数、好ましくは2又は3であり、 n は0以上の整数であり、1は0以上の整数であり、 (R_7O) はカルボニル基の α 位又は β 位に位置し、少なくとも2つのカルボニル基の間には、2~6個の炭素が存在するものである。) によってあらわされる飽和脂肪族ポリカルボン酸及びその誘導体化合物。(具体的には、飽和脂肪族ポリカルボン酸のエステル化合物、アミド化合物、無水物、水加物及び塩などを示す。飽和脂肪族ポリカルボン酸として、クエン酸、リンゴ酸、アガリシン酸などである。これらの化合物の詳細は、公表特許公報昭和61年第502195号公報に開示されている。)

【0028】しかし、本発明における相容性改良剤は、ここに例示した化合物に限定されず、PPEとポリアミドの相容性を改良する目的で使用される化合物であればどれでもよく、単独又は複数の相容化剤を同時に使用してもよい。また、この相容性改良剤を配合するとき、ラジカル開始剤を併用してもよい。

【0029】(C)としては、ポリフェニレンエーテルおよびポリアミドとの反応効率や経済的観点から、無水マレイン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、クエン酸及びリンゴ酸から選ばれる少なくとも一種が好ましい。

【0030】本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する成分(D)は、導電性カーボンブラックおよび/または微細な繊維状カーボンである。導電性カーボンブラックとしてはアセチレンブラックやファーネストブラックなどが挙げられる。このカーボンブラックは、少量の添加量で組成物に必要な導電性を付与できるものが望ましいことから、アセチレンブラック及びオイルファーネスブラック、特に不純物が少なく、また導電性が優れているオイルファーネスブラックが好ましいが、その中で、特にXCF(Extra Conductive Black)、SCF(Super Conductive Furnace Black)、CF(Conductive Furnace Black)及びSAF(Super Abrasion Furnace Black)が好適に使用できる。中でも N_2 吸着によるBET式比表面積が750 m^2/g 以上、特に1000 m^2/g 以上のものが好ましい。XCFとしてはケッテンブラックインターナショナル社の「ケッ

エンブラックEC」(商標名)、キャボット社の「バルカン XC-72」(商標名)等があり、SCFとしてはキャボット社の「バルカンSC」(商標名)、「バルカンP」(商標名)やデグッサ社「コーラックスL」(商標名)等があり、CFとしてはキャボット社の「バルカンC」(商標名)、コロンビア社の「コンダクテックスSC」(商標名)等があり、また、SAFとしては旭カーボン社の「旭#9」(商標名)、三菱化成社の「ダイヤブラックA」(商標名)、キャボット社の「バルカン9」(商標名)等がある。これらは併用してもよい。

【0031】本発明に用いるカーボンブラックは、DBP吸油量が70~600ml/100gであり、好ましくは300~550ml/100gである。カーボンブラックの添加量は添加するカーボンブラックの種類により異なるが、0.8~10重量%、好ましくは1~5重量%、さらに好ましくは、1.5~3重量%である。0.8重量%未満では導電性付与が不充分であり又10重量%を越えると流動性及び耐衝撃強度の著しい低下を招く。これらのカーボンブラックは、1種類又は2種類以上混合して用いてもよい。

【0032】微細な繊維状カーボンたとえばグラファイトフィブリルは、“Plastics world”(1993年11月)10頁以降に記載されている。これは結晶黒鉛からなる極めて小さい繊維である。現在市販で入手できる材料では、その平均直径はほぼ0.01 μm 及びL/D比は約500:1~1000:1である。またグラファイトフィブリルも本発明の目的に原理的に適する。これらは例えばそれは国際特許出願明細書第86/03455号、第87/07559号、第89/07163号、第90/07023号および第90/14221号ならびに特開平3-287821号公報に記載されている。

【0033】本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する成分の(E)は、平均粒子径が5 μm 以下の板状の無機フィラーと平均繊維長が2 μm 以上の繊維状無機フィラーからなる群から選ばれる少なくとも1種の無機フィラーである。

【0034】適当な充填剤として、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸、含水ケイ酸カルシウム、含水ケイ酸アルミニウム、マイカ、タルク、クレー、カオリン、鉱物繊維、マグネシウムオキシカルサイト、ガラスバルン、ガラス繊維、ガラスピーズ、カーボン繊維、ステンレス繊維等の無機繊維、アラミド繊維等があるが、これらの充填剤を一種以上配合することが可能である。また、配合する充填剤は、これらに限定されない。

【0035】本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する成分の(F)は、耐衝撃改良材としては、飽和ゴム系の工

ラストマーもしくは非共役ジエンを用いて得られた一部不飽和ゴム系のエラストマーが用いられる。ここで、これらのエラストマーは、スチレンもしくはスチレンと他の共重合成分からなる分子量5000以上のセグメントを持っているのが好ましい。具体的にはポリスチレン及びポリブタジエンセグメントをそれぞれ1以上有するスチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリスチレン及びポリイソブレンセグメントをそれぞれ1以上有するスチレン-イソブレン共重合体、ポリスチレン及びイソブレン-ブタジエンの共重合体をそれぞれ1つずつ以上有するブロック共重合体のイソブレン部やブタジエン部の不飽和部分を選択的に水素添加したブロック共重合体や、エチレン、プロピレン、ブテン、非共役ジエン成分を共重合したポリオレフィンエラストマーにスチレンもしくはスチレンと他の共重合成分をグラフト重合したものである。

【0036】これらエラストマー中のポリスチレンセグメントもしくはスチレンと他の共重合成分からなるセグメントの分子鎖の長さは重量平均分子量で5000以上が好ましい。ポリスチレンセグメントもしくはスチレンと他の共重合成分からなるセグメントが短過ぎると、エラストマーがPPE中に留まりにくくなり、導電性を付与するカーボンブラックと相互作用して顯著な流動性の低下や耐衝撃性の向上効果が失われ好ましくない。このなかで好ましい耐衝撃改良材はイソブレン部やブタジエン部の不飽和部分が選択的に水素添加されたスチレン系のブロック共重合体である。

【0037】本発明の製造法の熱可塑性樹脂組成物は、成分(A)～(F)からなり、各成分の含有量は、熱可塑性樹脂組成物における(A)/(B)の重量比は5/95～70/30であり、成分(C)の量は(A)及び(B)を相容化するのに有効な量であり、成分(D)の量は(A)及び(B)の合計量100重量部あたり0.8～1.0重量部であり、成分(E)の量は(A)及び(B)の合計量100重量部あたり3～4.0重量部であり、成分(F)の量は(A)及び(B)の合計量100重量部あたり5～40重量部である。

【0038】熱可塑性樹脂組成物における(A)/(B)の重量比は5/95～70/30であり、好ましくは10/90～60/40である。(A)が過少((B)が過多)あると耐熱性が低くなり、一方(A)が過多((B)が過少)あると流動性が低くなる。

【0039】(C)の量は(A)及び(B)を相容化するのに有効な量であり、通常は(A)及び(B)の合計量100重量部あたり0.01～2重量部である。

【0040】(D)の量は(A)及び(B)の合計量100重量部あたり0.8～1.0重量部であり、好ましくは1～3重量部である。(D)が過少であると導電性が発現せず、一方(D)が過多であると衝撃強度や流動性の低下が著しい場合がある。

【0041】(E)の量は(A)及び(B)の合計量100重量部あたり3～4.0重量部であり、好ましくは5～30重量部である。(E)が過少であると線膨張係数の低減効果が発現せず、一方(D)が過多であると衝撃強度の低下が著しい場合がある。

【0042】(F)の量は(A)及び(B)の合計量100重量部あたり5～40重量部であり、好ましくは7～30重量部である。(F)が過少であると衝撃強度向上の効果が発現せず、一方(D)が過多であると耐熱性や剛性が低下しの低下が著しい場合がある。

【0043】本発明の製造方法は、下記の第一工程及び第二工程(下記の「ケース1」の場合)又は第一工程～第三工程(下記の「ケース2」若しくは「ケース3」の場合)を含むものである。

第一工程：(A)、(C)、(F)及び(E)の50%以上を溶融混練することにより溶融混練物を得る工程

第二工程：第一工程で得た溶融混練物に、

「ケース1」：(D)及び(B)の全量を添加して溶融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を得る工程、又は

「ケース2」：(D)及び(B)を添加して溶融混練することにより溶融混練物を得る工程、又は

「ケース3」：(B)を添加して溶融混練することにより溶融混練物を得る工程

第三工程：第二工程が「ケース2」又は「ケース3」の場合に用いられる工程であって、第二工程で得た溶融混練物に(B)及び(D)の残部を添加して溶融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を得る工程

【0044】第一工程は、(A)、(C)、(F)及び(E)の50%以上を溶融混練することにより溶融混練物を得る工程である。具体的には、溶融混練は単軸、二軸、多軸の連続混練機もしくはバッチ式混練機を用いて行うのが好ましい。経済的には二軸の連続混練機が好ましいが特に限定されない。この時の温度は樹脂の温度で240～370°Cである。実際の混練機のシリンダー温度の設定は樹脂の溶融に要する吸熱と剪断による発熱を考慮して260～300°C程度に設定する場合が多い。樹脂温度が240°C以下では成分(A)と成分(C)の反応が十分に起こらず、また370°C以上では樹脂の劣化が著しく好ましくない。

【0045】第二工程は、「ケース1」～「ケース3」に分けられる。「ケース1」の場合の第二工程は、第一工程で得た溶融混練物に、(D)及び(B)の全量を添加して溶融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を得る工程である。具体的には、溶融混練は単軸、二軸、多軸の連続混練機もしくはバッチ式混練機を用いて行うのが好ましい。経済的には二軸の連続混練機が好ましいが特に限定されない。この時第一の工程で得られた反応生成物は溶融したままでよく、一旦冷却して固化してもよい。溶融したまま連続工程で行うほうが経済的には

有利である。第二の工程の樹脂の温度は230～360°Cである。実際の混練機のシリンダー温度の設定は樹脂の溶融に要する吸熱と剪断による発熱を考慮して200～290°C程度に設定する場合が多い。樹脂温度が230°C以下では成分(B)溶融が十分でなく、また360°C以上では樹脂の劣化が著しく好ましくない。

【0046】[ケース2]の場合の第二工程は、第一工程で得た溶融混練物に、(D)及び(B)を添加して溶融混練することにより溶融混練物を得る工程である。具体的には、溶融混練は単軸、二軸、多軸の連続混練機もしくはバッチ式混練機を用いて行うのが好ましい。経済的には二軸の連続混練機が好ましいが特に限定されない。この時第一の工程で得られた反応生成物は溶融したままでよく、一旦冷却して固化してもよい。溶融したまま連続工程で行うほうが経済的には有利である。第二の工程の樹脂の温度は230～360°Cである。実際の混練機のシリンダー温度の設定は樹脂の溶融に要する吸熱と剪断による発熱を考慮して200～290°C程度に設定する場合が多い。樹脂温度が230°C以下では成分(B)溶融が十分でなく、また360°C以上では樹脂の劣化が著しく好ましくない。

【0047】[ケース3]の場合の第二工程は、第一工程で得た溶融混練物に、(B)を添加して溶融混練することにより溶融混練物を得る工程である。具体的には、溶融混練は単軸、二軸、多軸の連続混練機もしくはバッチ式混練機を用いて行うのが好ましい。経済的には二軸の連続混練機が好ましいが特に限定されない。この時第一の工程で得られた反応生成物は溶融したままでよく、一旦冷却して固化してもよい。溶融したまま連続工程で行うほうが経済的には有利である。第二の工程の樹脂の温度は230～360°Cである。実際の混練機のシリンダー温度の設定は樹脂の溶融に要する吸熱と剪断による発熱を考慮して200～290°C程度に設定する場合が多い。樹脂温度が230°C以下では成分(B)溶融が十分でなく、また360°C以上では樹脂の劣化が著しく好ましくない。

【0048】第三工程は、第二工程が[ケース2]又は[ケース3]の場合に用いられる工程であって、第二工程で得た溶融混練物に(B)及び(D)の残部を添加して溶融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を得る工程である。具体的には、溶融混練は単軸、二軸、多軸の連続混練機もしくはバッチ式混練機を用いて行うのが好ましい。経済的には二軸の連続混練機が好ましいが特に限定されない。第三の工程の樹脂の温度は230～360°Cである。実際の混練機のシリンダー温度の設定は樹脂の溶融に要する吸熱と剪断による発熱を考慮して200～290°C程度に設定する場合が多い。樹脂温度が230°C以下では成分(B)溶融が十分でなく、また360°C以上では樹脂の劣化が著しく好ましくない。

【0049】一方、第一の工程で50%未満の成分

(E)しか加えない方法は、線膨張係数の低減効果の割に衝撃強度の低下が大きく、バランスのよい熱可塑性樹脂組成物が得られない。また、第一の工程で成分(E)の50%以上を加えるが、残りの(E)については、第二、第三の工程のどちらの工程で加えてもかまわない。

【0050】また以上の第一工程から第三工程は工程間で一旦冷却固化してもよいが、経済的観点からは、溶融したまま連続工程が好ましい。この時、シリンダーに沿って3つのフィード口を持ち、その各々のフィード口の後に(次のフィード口との間、第三フィード口の後はダイとの間)混練部を持つ二軸混練機を用いる方法が経済的に有利な方法である

【0051】本発明においては、熱可塑性樹脂組成物の導電性、流動性、耐衝撃性のすべてに良好な性能を発現するため、上記の特徴的な工程を用いる必要がある。本発明によることなく、たとえば第三の工程で成分(E)の全量を加えた場合には、耐衝撃強度が劣る。

【0052】なお、最も熱可塑性樹脂組成物の実使用時の熱安定性を向上するには、第二工程が[ケース3]である製造方法が好ましい。

【0053】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、前記の(A)～(F)を必須の成分とするものであるが、該成分に加えて、該成分以外の成分を用いてもよい。

【0054】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、流動性の改良や剛性の改良等の目的でアルケニル芳香族樹脂を配合することができる。アルケニル芳香族樹脂としてはスチレンもしくはその誘導体たとえばp-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン等の単独重合体及び共重合体があげられる。また、上記した芳香族ビニル系化合物を70～99重量%とジエンゴム1～30重量%とからなるゴム変性された高衝撃性ポリスチレン(HIPS)を使用することができる。

【0055】本発明において、該熱可塑性樹脂組成物の衝撃強度の改良の目的で耐衝撃改良材を配合することができる。具体的には、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、更に第三成分を加えたEPDM等のオレフィン系エラストマー、スチレン-ブタジエン共重合体(SB、SBS)やこれらの水素添加物(SEB、SEBS)等のスチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマーに無水マレイン酸等の極性基やスチレン、アクリルニトリル等をグラフトしたエラストマーが適している。公開特許公報昭和63年312350号公報、公開特許公報平成2年202547号、公開特許公報平成5年25386号公報、公開特許公報平成6年256645号公報、公開特許公報平成1年79258号公報等に記述される耐衝撃材を用いることができる。

【0056】本発明の製造法および組成物において、その他の成分として、必要に応じて適当な安定剤を用いる

ことができる、安定剤として通常、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、耐衝撃改良材に用いられる酸化防止剤（リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、銅系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤（光安定剤）、UV吸収材等を用いることができる。

【0057】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、ブロー成形、シート成形、真空成形など幅広い成形が可能であり、特に射出成形用途が最適である。また得られた成形品は家電製品、自動車用外板部品や内装材として幅広く使用できる。

【0058】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を詳しく説明するが、これは単なる例示であり、本発明はこれに限定されるものではない。

【0059】[各組成物及び試験片の作成] 各実施例及び比較例を各表に示すような組成で混合し、12のバレルからなるシリンダーにおいてバレル1に第一のフィード口、バレル6に第二のフィード口、バレル9に第三のフィード口を持つ二軸混練機（東芝機械製 TEM-50A）にて、シリンダー温度260°Cで押し出し、水槽にて冷却後ストランドカッターによりペレット化して組成物を得た。こうして得られたペレットを130°C2時間真空乾燥した後、射出成形機（東芝機械製 IS220EN）によりシリンダー温度290°C、射出圧力1200kg/cm²、金型温度80°Cの条件で各テストピース及び平板（150mm*150mm 厚み 3mm）を成形した。こうして得たペレット及びテストピースを下記の方法によって試験してデータを得た。

【0060】[メルトフローレイト（MRF）の測定] 二軸混練機によって得られたペレットを140°Cで5時間真空乾燥した後 ASTM D-1238に準拠して測定した 但し、荷重は5kg、設定温度は280°Cで行った

【0061】[アイソット衝撃強度の測定] 前述の射出成形によって得た3.2mmアイソット用試験片を、ASTM D256に準拠してノッチを入れ23°C霧囲気下で衝撃テストを実施した。実施例及び比較例の各組成物を得るに当たり次に示す原料を準備した。

【0062】[表面抵抗の測定] 前述の射出成形によって得た3.0mmの平板を高抵抗抵抗計（Hiresta IPM CP-HT260）を用い、23°C、印加電圧 500Vで測定した。

【0063】[線膨張係数の測定] 前述の射出成形によって得た3.2mmの曲げ試験片の中央部から10mmの長さの試験片を切り出し、TMA-40（島津製作所製）で-30~80°Cの線膨張係数を測定した。

【0064】実施例及び比較例の各組成物を得るに当たり次に示す原料を準備した。

[ポリフェニレンエーテル]

PPE: 2, 6-ジメチルフェノールを単独重合することによって得られたクロロホルム溶液（濃度：0.50g/dl）、30度摂氏での対数粘度が0.40のポリフェニレンエーテル

[ポリアミド樹脂]

PA6-A: A1030BRL（ユニチカ製）

PA6-B: T-840（東洋紡製）

[カーボンブラック]

MB-1: ケッテンブラックEC600JD（ライオン・アクゾ製）を11重量%含むPA6-Bのマスターバッチ

MB-2: グラファイトフィブリル（ハイペリオン社製）を20重量%含むPA6のマスターバッチ

[耐衝撃材]

SEBS: クレイトンG1652（クレイトンポリマー製）

[相容化剤]

相容化剤1: 無水マレイン酸

[無機充填材]

タルク: エンスタル56（林化成製）

[添加剤]

SAH: 無水コハク酸

添加剤1: アデカスタブ PEP-36（旭電化（株）製）

添加剤2: ジンクステアリート

【0065】実施例1及び比較例1

表1に各実施例及び比較例の組成と得られた組成物のMRF、アイソット衝撃強度、線膨張係数を示した。比較例1は成分（E）（タルク）を3rdフィードに変更した以外は、実施例1と同じである。実施例1と比較例1を比較すると、比較例1はMFR、アイソット衝撃強度が顕著に低下していることがわかる。

【0066】

【表1】

	実施例	比較例
	1	1
1st		
PPE	25	25
SEBS	16	16
MAH	0.25	0.25
PO	0.001	0.001
タルク	10	—
2nd		
PA6-A	26	26
MB-2	4	4
3rd		
PA6-B	17	17
MB-1	12	12
添加剤1	0.05	0.05
タルク	—	10
評価結果		
MFR (dg/min)	17	17
アイソ'ット衝撃強度 kJ/m ²	15.8	11.5
線膨張係数 (1/K)	7.0×10 ⁻⁵	7.7×10 ⁻⁵

【0067】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、ポリフェニレンエーテルとポリアミドを含有する熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、寸法安定性と流動性、衝撃強度のバランスの優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる製造方法並びに該製造方法により得られる熱可塑性樹脂組成物を提供することができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

(参考)

C 0 8 L 71/12

C 0 8 L 71/12

F ターム(参考) 4F070 AA52 AA54 AB08 AC04 AD02
AE01 AE06 FA03 FA17 FC06
4J002 BN064 BP014 CD053 CD123
CH07X CL01W CL03W CL05W
DA037 DC007 DE077 DE107
DE137 DE147 DE237 DG047
DJ007 DJ037 DJ047 DJ057
DL007 EF066 EL146 EP016
EU026 FA018 FA047 FA048
FA107 FD017 FD018 FD117
FD203 FD206